

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 5月 6日
Date of Application:

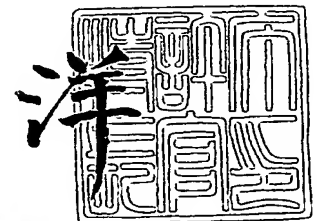
出願番号 特願2004-137322
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-137322]

出願人 横浜ゴム株式会社
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

2005年 2月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3009778

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003433
【提出日】 平成16年 5月 6日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 7/00
C08L 9/00
C08K 9/06
C08K 3/36

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 三原 諭

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 亀田 慶寛

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区下田町 5 - 2 - 3
【氏名】 野村 泰生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区上大岡東 1 - 2 1 - 2 - 5 0 8
【氏名】 高橋 進

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000230331
【氏名又は名称】 日本ユニカー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

天然ゴム 30～80 重量部、ポリブタジエンゴム 70～20 重量部並びに式 (I)：



(式中、Y は、独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基及びアセトキシ基から選ばれる基であり、R は環式又は分岐状アルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれる $C_1 \sim C_{18}$ の炭化水素基である)

で表される少なくとも 1 種のシランカップリング剤 X で表面処理してなるシリカ 2～30 重量部を含んでなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記シランカップリング剤 X で表面処理してなるシリカの嵩密度保持率が 50～150 % である請求項 1 に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記シリカのシランカップリング剤 X による表面処理量が $1 \leq (\text{シランカップリング剤 X の重量} / \text{処理前のシリカの重量}) \times 100 \leq 25$ の関係を満たすことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

ジェン系ゴムの平均ガラス転移温度が -55°C 以下である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】スタッドレスタイヤ用ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はシランカップリング剤で表面処理されたシリカを含むスタッドレスタイヤ用ゴム組成物に関し、更に詳しくはシリカを配合するゴム組成物において、補強性を損なうことなく配合時のシランカップリング剤の関与する反応を抑制して、シリカの分散性を向上させ、耐摩耗性や氷上スキッド性能などを改良することができる有機シラン化合物で表面処理されたシリカを含むスタッドレスタイヤに有用なゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、乗用車タイヤ用トレッドコンパウンドではタイヤの低燃費化やウェットスキッド性能向上を図るためにシリカを配合することが主流となっている。このようなシリカ配合ゴム組成物には、補強性や加工性を改善する目的で、シリカと化学的に反応するアルコキシシリル基を分子内に有するシランカップリング剤が使用されている。しかしながら、このようなシリカ配合ゴム組成物は混合時などに、シランカップリング剤とシリカとの間の反応やシランカップリング剤を介したシリカとポリマーとの間の反応が伴うため、これらの反応によってアルコールが発生してポロシティー化を起したり、混合温度を制御（例えば140～165℃）しなければならないので生産性を低下させてしまうという問題があった。このため、ゴム組成物にシランカップリング剤を添加するのではなく、シリカをシランカップリング剤で前処理することが提案されている（例えば特許文献1～6参照）。

【0003】

ところで、氷雪路面でのスタッドレスタイヤの駆動性、制動性、操縦安定性などの氷上性能を確保するために、従来から、ゴム質改善という観点から、天然ゴムを含むゴム組成物にガラス転移温度が低いブタジエンゴムなどのポリマーを配合したり、軟化剤の配合量を増加させたり、シリカ系充填剤、短繊維、多孔質物質などの配合により低温でも硬化しにくいゴム質の改良が行われているが、耐摩耗性や操縦安定性などが低下するため、ゴムの低温特性の改良だけでは満足できるものではなかった。

【0004】

【特許文献1】米国特許第4141751号

【特許文献2】EP0177674

【特許文献3】特開昭59-206469号公報

【特許文献4】特開平5-17705号公報

【特許文献5】特開平9-328631号公報

【特許文献6】特開2002-3652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

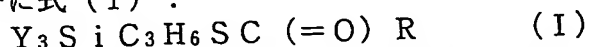
【0005】

従って、本発明の目的は、天然ゴム（NR）／ポリブタジエンゴム（BR）系におけるシリカ及びシランカップリング剤に起因する問題を回避して、加工性、耐摩耗性、耐老化性及び操縦安定性を損なうことなく、氷上摩擦力などの低温特性を改良したゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、天然ゴム30～80重量部、ポリブタジエンゴム70～20重量部並びに式（I）：



（式中、Yは、独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基及びアセトキシ基から選ばれる基であり、Rは環式又は分岐状アルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれるC₁～C₁₈の炭化

水素基である)

で表される少なくとも1種のシランカップリング剤Xで表面処理してなるシリカ2~30重量部を含んでなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明者らは、シリカと反応性のトリアルコキシシリル基を一端に有する有機シラン化合物、例えば3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシランで表面処理したシリカをゴム組成物中に配合することにより、補強性を損なうことなく、シランカップリング剤同士の反応を抑制してシリカの分散性を向上させることができ、それによってゴム組成物のムーニー粘度を低く維持し、且つ、ムーニー粘度の混合温度依存性が小さく、耐摩耗性、ウェットスキッド性能などに優れたゴム組成物が得られることを見出した。

【0008】

本発明では、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランなどの前記シランカップリング剤Xで表面処理したシリカをNR/BR系に配合することにより、耐摩耗性と氷上性能を両立させることに成功した。特に、耐摩耗性と、硬さの温度依存性が小さくあらゆる温度領域で優れた氷上性能を発揮し、混合時のポリマーの分子鎖切断が少なく老化による硬度変化が小さく、そしてムーニー粘度の低減との両立を可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係るゴム組成物に配合されるゴム成分としては、天然ゴム(NR)とポリブタジエンゴム(BR)とをNR/BR=30~80/70~20(重量部)、好ましくは40~70/60~30(重量部)で用いる。この配合におけるNRの配合比が多過ぎると耐摩耗性や低温時の氷上摩擦力が低下するので好ましくなく、逆に少な過ぎるとゴムの強度が低下するので好ましくない。なお、天然ゴムとしては従来からゴム業界において使用されている任意の天然ゴムとすることができ、ポリブタジエンゴムも同様である。なお、天然ゴムやポリブタジエンゴムとしてはガラス転移温度が-55℃以下のポリブタジエンゴムを使用するのが好ましい。

【0010】

本発明において使用するシリカとしてはタイヤ用などに使用することができる任意のシリカ、例えば天然シリカ、合成シリカ、より具体的には沈降シリカ、乾式シリカ、湿式シリカとすることができる。本発明によれば、このシリカを前記式(I)で表わされるシランカップリング剤と均一に混合して表面処理させて使用する。この表面処理はシリカと式(I)のシランカップリング剤のトリアルコキシシリル基(-SiT₃)との反応等の化学的又は物理的結合によるものである。なお、シランカップリング剤は加水分解、縮合等の前処理を行ってからシリカに表面処理させてもよい。またシリカとシランカップリング剤との反応を完結させるためにはシランカップリング剤を事前に加水分解、縮合させてからシリカと反応させる方法、加熱熟成する方法、触媒(例えば酸・アルカリ・スズ/アルミニウムなどの有機金属触媒)などの反応加速剤を添加する方法なども使用できる。

【0011】

本発明において使用するシランカップリング剤Xは公知の方法で合成することができる。具体的には特開2001-505225号公報(充填剤含有ゴム)に開示される方法を用い、相当するメルカプトシランと酸無水物又は酸クロライドの反応又は相当するメルカプトシランとチオエステルのエステル交換反応により得ることができる。なお、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランは日本ユニカー株式会社よりNXTシランとして市販されている。

【0012】

シリカ粒子は公知の方法を用いて表面処理することができる。具体的には乾式反応法、湿式反応法などの方法を挙げることができる。乾式反応法は、ヘンシェルミキサーなどの高速攪拌可能な装置にシリカ粒子を仕込み、攪拌しながらシランカップリング剤Xあるいはシランカップリング剤Xの加水分解液を滴下する方法である。滴下する方法は、均一に

シランカップリング剤 X を反応させることのできる方法が望ましく、公知の方法を使用することができる。例えば、徐々に滴下する方法、霧状に噴霧する方法及び気体状のシランを導入する方法が知られている。湿式反応法は、シリカ粒子をシランカップリング剤の溶液に分散させた状態で反応させ、必要に応じてその後乾燥させる方法である。使用する溶剤としては、水、アルコール又はそれらの混合物が好ましい。乾式反応法及び湿式反応法のいずれにおいても、シランカップリング剤とシリカ粒子表面の水酸基の反応性を高める公知の方法を用いることができる。例えば、後熱処理する方法、酸、アルカリ又は有機金属（例えば錫又はアルミをベースとするもの）等の縮合触媒を使用する方法が挙げられる。

【0013】

本発明においては、シランカップリング剤 X で表面処理してなるシリカの嵩密度保持率を好ましくは 50～150%、更に好ましくは 60～110% とするのがよい。ここで嵩密度保持率 (%) とは下記式 (II) から導かれる数値をいう。また、シランカップリング剤処理率 (%) とは、シリカ表面を処理するのに使用したシランカップリング剤の比率のことであり、 $(\text{シランカップリング剤の重量} / \text{処理前のシリカの重量}) \times 100$ の式から導かれる数値を意味する。

【0014】

【数1】

(表面処理後シリカの嵩密度－表面処理前シリカの嵩密度)

$\times 100$ (II)

表面処理前シリカの嵩密度 \times シランカップリング剤処理率 / 100

【0015】

この嵩密度保持率が少な過ぎると十分な表面処理量が得られないため所望の効果が得にくく、逆に多過ぎると表面処理が均一に行なわれず、ゴム中への分散性や加工性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。なお、上記嵩密度の測定は JIS K-5101 に準拠して行ない、表面処理シリカから無作為にサンプリングした 3 点の試験サンプルで評価した。

【0016】

本発明において使用するシランカップリング剤 X で表面処理したシリカはゴム成分 100 重量部に対し 2～30 重量部、好ましくは 5～25 重量部配合する。この配合量が少な過ぎると E' (貯蔵弾性率) の温度依存性が大きくなる／氷上摩擦力が低下するので好ましくなく、逆に多過ぎるとシリカの分散性が悪化し、耐摩耗性が低下するので好ましくない。本発明に従ったシランカップリング剤 X のシランカップリング剤処理率については特に限定はないが、1～25% であるのが好ましく、4～25% であるのが更に好ましい。

【0017】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどのその他の補強剤 (フィラー)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0018】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0019】

標準例 1、実施例 1～5 及び比較例 1～4

サンプルの調製

表 I に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 3 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、 $145 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は表 I に示す。

【0020】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表 I に示す。

【0021】

ゴム物性評価試験法

ムーニー粘度 (ML_{1+4}) : J I S K-6300 に準拠して、 120°C 及び 135°C で混合したものについて測定。

【0022】

耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いて、温度 23°C / スリップ率 50 % の条件で摩耗損失体積を測定した。得られた結果は標準例 1 の値を、100 として指数表示した。この数値が大きいほど耐摩耗性に優れていることを示す。

【0023】

$\Delta E'$ ($-50^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の変化量) : J I S K-6394 に準拠して -50°C と 0° の E' (貯蔵弾性率) を周波数 20 Hz / 初期歪 10 % / 歪振幅 2 % / の条件で測定した。 -50°C と 0°C の E' の差が小さいものほど E' 温度依存性が小さいことを表す。

【0024】

老化による硬さ変化：老化 ($80^{\circ}\text{C} \times 96$ 時間) 前後の硬さ (J I S K-6200 に準拠して 80°C で測定) を測定し、その比 (老化後 / 老化前) の値を標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が小さいほど老化による硬度変化が小さいことを表す。

【0025】

氷上摩擦力：インサイドドラム型氷上摩擦試験機により氷上摩擦係数を測定した。測定温度は -1.5°C 及び -5°C で結果は標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この数値が大きいほど氷上摩擦力が高いことを示す。

【0026】

【表1】

表1

	標準例1	比較例				実施例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配合(重量部)										
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—
A-1289	1.6	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—
A-1589	—	—	2.2	—	—	—	—	—	—	—
NXT	—	—	—	21.6	—	—	—	—	—	—
A-1289処理シリカ(8%*) (75~82%*)	—	—	—	—	21.6	—	21.0	—	—	—
A-1589処理シリカ(8%*) (85~90%*)	—	—	—	—	—	—	—	22.2	—	—
NXT処理シリカ(5%*) (95~99%*)	—	—	—	—	—	—	—	—	24	—
NXT処理シリカ(11%*) (96~98%*)	—	—	—	—	—	20.4	—	—	—	26
NXT処理シリカ(20%*) (75~82%*)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
NXT処理シリカ(2%*) (95~98%*)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
NXT処理シリカ(30%*) (90~105%*)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
CB	40	40	40	40	40	40	40	40	40	1
6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	30
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1.5
スチレン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2.0
オイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	85
CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	90
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	110
物性評価										
ムーニー粘度(120°C)	100	103	110	90	91	80	75	65	60	85
ムーニー粘度(135°C)	100	105	105	87	85	85	80	74	70	90
耐摩耗性	100	87	97	98	91	102	112	127	117	110
ΔE' (-50°C~0°Cの変化量)	100	92	87	94	95	87	86	83	80	81
老化による硬さ変化(80°C×96hr)	100	96	97	100	100	97	96	90	89	97
氷上摩擦力(-1.5°C)	100	93	98	103	95	105	110	115	112	103
氷上摩擦力(-5°C)	100	95	101	105	97	115	122	135	129	108

*1: A-1289又はA-1589によるシリカンカップリング剤処理率

*2: NXTによるシリカンカップリング剤処理率

*3: 嵩密度保持率

【0027】

表1脚注

NR:天然ゴム(TSR20)

BR:日本ゼオン(株)製Nipol BR 1220

シリカ:日本シリカ工業(株)製ニップシールAQ

A-1289: 日本ユニカー (株) 製ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラシルファン

A-1589: 日本ユニカー (株) 製ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジシルファン

NXT: 日本ユニカー (株) 製NXTシラン (3-オクタノイルチオプロピルトリアルコキシシラン)

【0028】

A-1289表面処理シリカ及びA-1589表面処理シリカ: 日本ユニカー製NUCA-1289シラン又はNUCA-1589をヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥して得た。

NXT処理シリカ: 上記NXTをヘンシェルミキサーにて攪拌中のNipsil AQ (日本シリカ工業) 中にゆっくり添加し、乾式反応シリカ粒子を調整した。このシランカップリング剤反応シリカ粒子を150℃にセットした防爆炉中で1時間乾燥して得た。なお、かさ密度保持率は前述のようにして求め、結果は表Iに示した。

【0029】

CB: 昭和キャボット (株) 製ショウブラックN339

6C: FLEXSYS製SANTOFLEX 6PPD

亜鉛華: 東邦亜鉛 (株) 製銀嶺R

ステアリン酸: 日本油脂 (株) 製ビーズステアリン酸 YR

オイル: (株) ジャパンエナジー製プロセス X-140

CZ: 大内新興化学工業 (株) 製ノクセラー CZ-G

硫黄: (株) 軽井沢製錬所製油処理イオウ (油分5%)

【0030】

表Iの結果から明らかなように、実施例1~5では、標準例1に比べてムーニー粘度の低下が大きく、耐摩耗性、 $\Delta E'$ 、老化による硬さ変化及び氷上摩擦力が改良されている。これに対し、比較例1及び2ではA-1589及び3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランを液体投入したために、A-1289配合よりもムーニー粘度が高い。比較例3及び4では、A-1289及びA-1589と反応させたシリカを配合したため、A-1289及びA-1589単独投入よりも粘度低下が大きく、比較例1及び2に比して、耐摩耗性、や氷上摩擦力も向上しているが、それでもなお実施例1~5のレベルには達していない。

【産業上の利用可能性】

【0031】

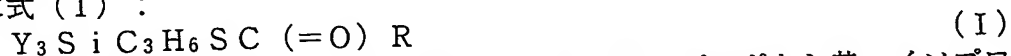
以上の通り、本発明に従ったゴム組成物は、加工性に優れ、かつ、低温時 (-50℃~0℃) の E' (貯蔵弾性率) の温度依存性が小さく、氷上摩擦力や耐摩耗性、さらには老化による硬度変化が小さくなるのでスタッドレスタイヤ用のゴム組成物として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ配合ゴム組成物におけるシランカップリング剤に起因する問題の回避。

【解決手段】 (i) 天然ゴム 30～80 重量部、ブタジエンゴム 70～20 重量部並びに式 (I) :



(式中、Y は、独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基及びアセトキシ基から選ばれる基であり、R は環式又は分岐状アルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれる $C_1 \sim C_{18}$ の炭化水素基である)

で表される少なくとも 1 種のシランカップリング剤 X で表面処理したシリカ 2～30 重量部を含んでなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【選択図】 なし

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-137322
【承継人】	
【識別番号】	000110077
【氏名又は名称】	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
【代表者】	伊勢村 美治
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	057222
【納付金額】	4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-137322
受付番号	50401764377
書類名	出願人名義変更届
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成16年12月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年10月15日

特願 2 0 0 4 - 1 3 7 3 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号
氏 名	横浜ゴム株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 3 7 3 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 3 3 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ユニカー株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 3 7 3 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017530

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-137322
Filing date: 06 May 2004 (06.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse